

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-102471

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

(51)Int.Cl.

G02C 7/04

C08F 8/12

C08F216/06

C08F218/04

C08F222/06

C08F226/10

(21)Application number : 04-252561

(71)Applicant : MENICON CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1992

(72)Inventor : HISHIDA YASUTO
KADOTANI MASANORI
SUGIMOTO KEIJI
WATANABE TAKESHI
IWATA NORIKO

(54) HYDROUS CONTACT LENS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrous contact lens excellent in dimensional stability and preservation stability in a preserving soln. for a contact lens.

CONSTITUTION: This hydrous contact lens is made of a saponified copolymer obt'd. by saponifying a copolymer based on 1-30wt.% (meth)acrylate polymer having at least one polymerizable group on average in each molecule and obt'd. by copolymerizing alkyl (meth)acrylate and a monomer having at least two polymerizable groups in one molecule as principal components, 1-10wt.% vinyl monomer selected among maleic esters and N-vinyl lactams, 50-98wt.% fatty acid vinyl ester and 0.01-10wt.% crosslinkable monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) 1 - 30 % of the weight of acrylate system polymer which has an average of one polymerization nature machine at least in the molecule which comes to copolymerize alkyl (meta) acrylate and the monomer which has at least two polymerization nature machines in a molecule as a principal component (meta), (B) 1 - 10 % of the weight of vinyl monomers chosen from a maleate and N-vinyl lactams, (C) Water nature contact lens which comes to saponify the copolymer which makes a principal component 50 - 98 % of the weight of fatty-acid vinyl esters, and 0.02 - 10 % of the weight of (D) cross-linking monomers.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a water nature contact lens. It is related with the polyvinyl alcohol system water nature contact lens excellent in dimensional stability, the preservation stability in the inside of the preservation liquid for contact lenses, etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, since it excels in water nature, biocompatibility, and a mechanical-strength side, polyvinyl alcohol is being studied about the application to medical-application material. What makes the polyvinyl alcohol system polymer which is examined about applying the polyvinyl alcohol which has these outstanding properties to a contact lens material as part of that, for example, contains a vinyl-ester unit the quality of the material is proposed (JP,3-224628,A).

[0003] However, what makes this polyvinyl alcohol system polymer the quality of the material may be lacking in the endurance when performing sterilization by boiling etc., since a bridge is not constructed, although water nature etc. was good to be sure, when it is further used over a long period of time, crystallization of a polyvinyl alcohol chain may advance, and a size may change. Moreover, when immersed into the preservation liquid for contact lenses containing the boric acid, the borax, etc., there was a fault of the size changing.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, as a result of repeating research wholeheartedly to deal in the water nature contact lens which was excellent in dimensional stability, the preservation stability in the inside of the preservation liquid for contact lenses, etc. in view of the aforementioned conventional technology, this invention persons find out at last the water nature contact lens with which are simultaneously satisfied of the aforementioned dimensional stability and preservation stability, and came to complete this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] 1 - 30 % of the weight of namely, acrylate system polymer which has an average of one polymerization nature machine at least in the molecule in which this invention comes to copolymerize (A) alkyl (meta) acrylate and the monomer which has at least two polymerization nature machines in a molecule as a principal component (meta), (B) 1 - 10 % of the weight of vinyl monomers chosen from a maleate and N-vinyl lactams, (C) It is related with the water nature contact lens which comes to saponify the copolymer which makes a principal component 50 - 98 % of the weight of fatty-acid vinyl esters, and 0.02 - 10 % of the weight of (D) cross-linking monomers.

[0006]

[Function and Example(s)] The water nature contact lens of this invention is excellent in dimensional stability and the preservation stability in the inside of the preservation liquid for contact lenses.

[0007] Why the water nature contact lens of this invention is simultaneously excellent in these physical properties Although it is not certain, it differs from what makes the conventional polyvinyl alcohol system polymer the quality of the material. The stereoregularity of the polyvinyl alcohol chain which constitutes this water nature contact lens The acrylate system polymer which has an average of one polymerization nature machine at least in the molecule which comes to copolymerize alkyl (meta) acrylate and the monomer which has at least two polymerization nature machines in a molecule as a principal component (meta) (It is hereafter called polymer (A)) It is disturbed by the vinyl monomer (henceforth a monomer (B)) chosen as the row from a maleate and N-vinyl lactams, and it is thought that it is because promotion of crystallization can be pressed down.

[0008] Furthermore, since the polyvinyl alcohol molecule comrade has joined together chemically mutually through a cross-linking monomer, the water nature contact lens of this invention begins not only the aforementioned physical properties but a mechanical strength, and is excellent in physical properties, such as endurance, such as configuration stability, and boiling-proof nature, solvent-proof nature.

[0009] The water nature contact lens of this invention saponifies the copolymer which makes a principal component (Polymer A) 1-30 % of the weight, (Monomer B) 1-10 % of the weight, fatty-acid (vinyl-ester C) 50-98 % of the weight, and cross-linking (monomer D) 0.02-10 % of the weight, as described above.

[0010] Since the polymer (A) used for this invention has an average of one polymerization nature machine at least in a molecule Copolymerization nature with the monomer which has polymerization nature machines, such as a monomer (B) and a fatty-acid vinyl ester (C), is good. When the polymer (A) which has two or more polymerization nature machines especially is used Since the chemical point constructing a bridge increases by copolymerization with the monomer which has the aforementioned polymerization nature machine, macroscopic phase separation does not arise at the time of water, but endurance, such as transparency and a mechanical strength, solvent-proof nature, configuration stability, and boiling-proof nature, gives a good water nature contact lens.

[0011] The aforementioned polymer (A) copolymerizes alkyl (meta) acrylate (henceforth the (a) component), and the monomer (henceforth the (b) component) which has at least two polymerization nature machines in a molecule as a principal component.

[0012] The aforementioned (a) component is alkyl (meta) acrylate whose alkyl groups in a molecule are the shape of a straight

chain, and a branched-chain or annular alkyl group, and the hydrogen atom of this alkyl group may be replaced by the fluorine atom.

[0013] As an example of the aforementioned (a) component, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, truffle RUORO ethyl (meta) acrylate, pentafluoro propyl (meta) acrylate, hexafluoro isopropyl (meta) acrylate, etc. are raised, and these are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0014] In the aforementioned (a) component, it is desirable to use the low-grade alkyl (meta) acrylate of carbon numbers 1-6, for example from the ability of copolymerization of the monomer (B) and fatty-acid vinyl ester (C) which are polymer (A) and a copolymerization nature monomer to be carried out without causing steric hindrance.

[0015] As an example of the aforementioned (b) component, the monomer which has at least two polymerization nature machines is raised, for example in molecules, such as allyl-compound (meta) acrylate, vinyl (meta) acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, and Zyprene GURIKORUJI (meta) acrylate, and these are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0016] In the aforementioned (b) component, when copolymerization nature with the monomer (B) and fatty-acid vinyl ester (C) which are polymer (A) and a copolymerization nature monomer is taken into consideration, it is desirable to use what has the polymerization nature machine of vinyl systems, such as an allyl group or a vinyl group, for example, allyl-compound (meta) acrylate, vinyl (meta) acrylate, etc. As for the operating rate (mole ratio) of the aforementioned (a) component and the (b) component, it is desirable that it is 80/99.97 / 0.03, and ***** 95 / 5 - 99.95/0.05. [20-99.97] When the amount of this (b) component used is under the aforementioned lower limit A good copolymer with the monomer (B) and fatty-acid vinyl ester (C) which are polymer (A) and a copolymerization nature monomer becomes is hard to be obtained. In there being an inclination used as mixture with the polymer which consists of polymer (A), a monomer (B), and a fatty-acid vinyl ester (C) and surpassing the aforementioned upper limit There is an inclination for a degree of cross linking with the monomer (B) and fatty-acid vinyl ester (C) which are polymer (A) and a copolymerization nature monomer to become large too much.

[0017] Although polymer (A) makes a principal component the aforementioned (a) component and the (b) component, it can make hydrophilic monomers, such as hydroxyl-group content (meta) acrylate, such as for example, hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxy butyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), a dimethyl (meta) acrylamide, and N vinylpyrrolidone, etc. contain as a polymerization component other than these.

[0018] Moreover, as for the amount used which united the (a) component and the (b) component, it is desirable to adjust so that it may become more than 70 mol % and more than ***** 80 mol % into the monomer component which constitutes polymer (A).

[0019] As a method of obtaining the aforementioned polymer (A), each aforementioned polymerization component is dissolved in a solvent, for example, and the solution polymerization method for performing a polymerization etc. is raised with reflux temperature, adding and agitating a polymerization initiator.

[0020] Especially the solvent used for the describing [above] solution polymerization method does not have limitation, and the dissolution of each aforementioned polymerization component is good, and should not just check polymerization reaction. As this solvent, benzene, an acetone, etc. are raised, for example, and these are independent, or they mix two or more sorts and are used. What is necessary is just to adjust the amount of the solvent used suitably if needed, since it changes with conditions, such as polymerization temperature and time, kinds of polymerization component, etc.

[0021] sufficient amount for being able to use an azobisisobutyronitril, azobis dimethylvaleronitrile, t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, a benzoyl peroxide, etc., for example, and the amount of this polymerization initiator used making a polymerization start as the aforementioned polymerization initiator — it is — ***** — for example, all the aforementioned polymerization components 100 It is desirable that they are the 0.01 to 5 section and the 0.05 to ***** 2 section to the section (the weight section and the following — the same).

[0022] Although there is a correlation in polymerization temperature and time and it cannot generally ***** , it is desirable that it is for [several minutes] - several hours comparatively, for example in low temperature, for example, 50-80 degrees C.

[0023] As for the number average molecular weight of the polymer (A) obtained in this way, it is desirable that it is about 5000 to 200000 ***** about 10000-100000 in order to affect the mechanical strength of the water nature contact lens made into the purpose etc. There is an inclination which the mechanical strength of a water nature contact lens comes to take when this number average molecular weight is too small, and when number average molecular weight is too large, there is an inclination it to become difficult to be hard coming to mix polymer (A) uniformly to other monomer components, and to deal in a uniform water nature contact lens in the case of a copolymerization reaction.

[0024] Since the aforementioned polymer (A) has an average of one polymerization nature machine at least in a molecule, it copolymerizes in the monomer and fitness which have polymerization nature machines, such as a monomer (B) and a fatty-acid vinyl ester (C), and the reinforcement effect of this polymer (A) etc. is discovered by this.

[0025] As for the number of the aforementioned polymerization nature machines, it is desirable that it is to about five pieces in the molecule of polymer (A). When there are too many these polymerization nature machines, the crosslinking density of the copolymer obtained in the case of copolymerization with other polymerization components becomes large too much, the water content of the contact lens made into the purpose falls, or there is an inclination which becomes weak.

[0026] As for the amount of the aforementioned polymer (A) used, it is desirable that it is [of the copolymer which makes a principal component polymer (A), a monomer (B), a fatty-acid vinyl ester (C), and a cross-linking monomer (D)] 3 - 20 % of the weight preferably one to 30% of the weight. In no longer ceasing to acquire reinforcement effect sufficient when the amount of this polymer (A) used is less than 1 % of the weight and surpassing 30 % of the weight, the water content of the water nature contact lens obtained comes to fall.

[0027] The monomer (B) used for this invention is a vinyl monomer chosen from a maleate and N-vinyl lactams, as described above. In this invention, since the aforementioned monomer (B) is used, the size change by the freeze-proof nature of the water nature contact lens obtained, i.e., a freeze, is pressed down, and dimensional stability improves.

[0028] A monoester or a diester is sufficient as the aforementioned maleate, and maleic-acid monomethyl, maleic-acid

monoethyl, a maleic-acid monochrome isopropyl, maleic-acid monobutyl, a maleic-acid monochrome pentyl, maleic-acid monochrome 2-ethylhexyl, a maleic-acid dimethyl, a diethyl maleate, a maleic-acid diisopropyl, a dibutyl maleate, maleic-acid dipentyl, ***** 2-ethylhexyl, etc. are raised as an example of this maleate, for example.

[0029] Moreover, as an example of N-vinyl lactams, N-vinylpyrrolidone, N-vinyl piperidine, N-vinyl caprolactam, etc. are raised, for example.

[0030] The aforementioned monomer (B) is independent, or can mix and use two or more sorts. In the aforementioned monomer (B), both sides of the dimensional stability in the inside of the solution containing freeze-proof nature and the boric acid, or the borax to a maleate is desirable.

[0031] As for the amount of the aforementioned monomer (B) used, it is desirable that it is [of the copolymer which makes a principal component polymer (A), a monomer (B), a fatty-acid vinyl ester (C), and a cross-linking monomer (D)] 2 - 5 % of the weight preferably one to 10% of the weight. In no longer discovering the improvement effect of freeze-proof nature and dimensional stability fully when the amount of this monomer (B) used is less than 1 % of the weight, and surpassing 10 % of the weight, the mechanical strength of the water nature contact lens obtained comes to fall.

[0032] In this invention, a fatty-acid vinyl ester (C) is a principal component for dealing in polyvinyl alcohol.

[0033] As for the aforementioned fatty-acid vinyl ester (C), the hydrogen atom in a fatty acid may be replaced by halogen atoms, such as a fluorine atom or a chlorine atom. As an example of this fatty-acid vinyl ester (C), a formic-acid vinyl, vinyl acetate, a propionic-acid vinyl, a butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, a BASA tic acid vinyl, a lauric-acid vinyl, a stearin acid vinyl, a monochloroacetic acid vinyl, a trifluoroacetic-acid vinyl, a trichloroacetic acid vinyl, etc. are raised, for example, and these are independent, or they mix two or more sorts and are used.

[0034] If the plain-gauze fibers for plastering of the hydrophilicity-ized processing by saponification are taken into consideration, although a low-grade fatty-acid vinyl ester is desirable in the aforementioned fatty-acid vinyl ester (C), especially if availability is taken into consideration, vinyl acetate and a trifluoroacetic-acid vinyl are desirable.

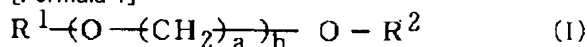
[0035] As for the amount of the aforementioned fatty-acid vinyl ester (C) used, it is desirable that it is [of the copolymer which makes a principal component polymer (A), a monomer (B), a fatty-acid vinyl ester (C), and a cross-linking monomer (D)] 60 - 90 % of the weight preferably 50 to 98% of the weight. In the water content of the water nature contact lens obtained when the amount of this fatty-acid vinyl ester (C) used is less than 50 % of the weight coming to fall and surpassing 98 % of the weight, the boiling-proof nature and freeze-proof nature of a water nature contact lens which are obtained come to be inferior.

[0036] In this invention, a cross-linking monomer (D) is a component for raising the thermal resistance so that the obtained water nature contact lens can be sterilized by boiling.

[0037] As the aforementioned cross-linking monomer (D), it has a good polymerization nature machine, and other polymerization component and copolymerization nature including a fatty-acid vinyl ester, such as **, for example, a vinyl group, and an allyl group, have the structure which is not easily understood an added water part by the hydrophilicity-ized processing by ** saponification, can present soluble to other polymerization components including ** fatty-acid vinyl ester, and can use preferably the compound which can be blended uniformly. This cross-linking monomer (D) has only the bad polymerization nature machine of copolymerization nature temporarily, or in being the compound which has structure which is understood an added water part by saponification, the amount of the effluent from the copolymer obtained is lessened extremely, or improvement in physical properties, such as a mechanical strength, becomes is hard to aim at. Moreover, if a cross-linking monomer (D) does not dissolve in a polymerization component uniformly, a uniform material's not being obtained and a transparent material is no longer obtained.

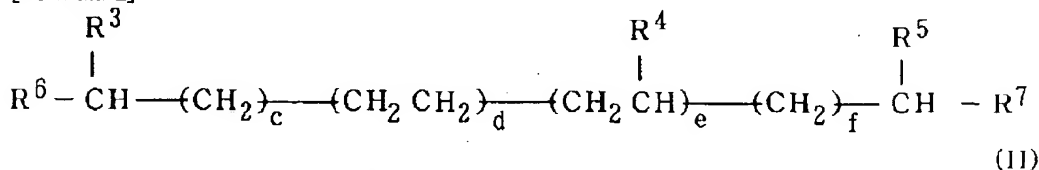
[0038] As a cross-linking monomer (D) which has this property, it is general formula (I):, for example. [0039]

[Formula 1]



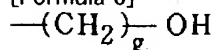
[0040] It is compound and general formula (II): expressed with (R1 and R2 show independently -CH=CH2 or -CH2-CH=CH2 among a formula, respectively, a and b are the integers of 0-5, respectively, and b is 0 when a is 0). [0041]

[Formula 2]



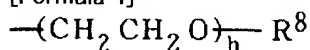
[0042] (The inside of a formula, R3, R4, and R5 become independent, and -CH=CH2 or -CH2-CH=CH2, R6, and R7 are a hydrogen atom and -CH3 independently, respectively.) [0043]

[Formula 3]



[0044] It is the basis expressed with (g shows the integer of 1-5). [0045]

[Formula 4]



[0046] the basis and c which are expressed with the basis or -COOR9 (R9 shows a hydrogen atom or -CH3) expressed with (a hydrogen atom or -CH3, and h show the integer of 0-12 in R8) — the integer of 0-3, and d — the integer of 0-500, and e — the integer of 0-10000, and f — the integer of 0-3 — being shown — the compound expressed is raised

[0047] As an example of a cross-linking monomer (D) expressed with the aforementioned general formula (I) For example,

ethylene glycol diaryl ether, the ethylene glycol divinyl ether, Ethylene glycol allyl-compound vinyl ether, diethylene-glycol diaryl ether, The diethylene-glycol divinyl ether, diethylene-glycol allyl-compound vinyl ether, Triethylene-glycol diaryl ether, the triethylene-glycol divinyl ether, Triethylene-glycol allyl-compound vinyl ether, tetraethylene-glycol diaryl ether, The tetraethylene-glycol divinyl ether, tetraethylene-glycol allyl-compound vinyl ether, Pentaethylene glycol diaryl ether, the pentaethylene glycol divinyl ether, Pentaethylene glycol allyl-compound vinyl ether, diaryl ether, The divinyl ether, allyl-compound vinyl ether, propylene-glycol diaryl ether, The propylene-glycol divinyl ether, propylene-glycol allyl-compound vinyl ether, Dipropylene-glycol diaryl ether, the dipropylene-glycol divinyl ether, Dipropylene-glycol allyl-compound vinyl ether, tripropylene glycol diaryl ether, The tripropylene glycol divinyl ether, tripropylene glycol allyl-compound vinyl ether, Tetrapropylene glycol diaryl ether, the tetrapropylene glycol divinyl ether, Tetrapropylene glycol allyl-compound vinyl ether, butylene-glycol diaryl ether, The butylene-glycol divinyl ether, butylene-glycol allyl-compound vinyl ether, a jib — CHIREN glycol diaryl ether and a jib — the CHIREN glycol divinyl ether — JIBUCHIREN glycol allyl-compound vinyl ether, TORIBUCHIREN glycol diaryl ether, The TORIBUCHIREN glycol divinyl ether, TORIBUCHIREN glycol allyl-compound vinyl ether, Tetrapod butylene-glycol diaryl ether, the tetrapod butylene-glycol divinyl ether, As an example of a cross-linking monomer (D) which tetrapod butylene-glycol allyl-compound vinyl ether etc. is raised, and is expressed with the aforementioned general formula (II) For example, NISSO-PB B series, NISSO-PB G series (all are the Nippon Soda Co., Ltd. make above), etc. are raised, and these are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0048] 0.02 - 10% of the weight of the copolymer to which the amount of the aforementioned cross-linking monomer (D) used makes a principal component polymer (A), a monomer (B), a fatty-acid vinyl ester (C), and a cross-linking monomer (D) — desirable — It is desirable that it is 0.1 - 5 % of the weight. When the amount of this cross-linking monomer (D) used is less than 0.02 % of the weight, a copolymer does not fully construct a bridge, but in the boiling-proof nature of the water nature contact lens obtained comes to be inferior and surpassing 10 % of the weight, the water content of the water nature contact lens obtained falls, or elasticity comes to be inferior.

[0049] As a method of obtaining the aforementioned copolymer used for the water nature contact lens of this invention, polymerization components, such as polymer (A), a monomer (B), a fatty-acid vinyl ester (C), and a cross-linking monomer (D), are blended, for example, and the method of adding and carrying out the polymerization of the polymerization initiators, such as a radical polymerization initiator and a photopolymerization initiator, to this etc. is raised.

[0050] After blending a radical polymerization initiator with each polymerization component as an example of this method, for example, First, for example at about 40-50 degrees C, heat for several hour - number 10 hours, and a polymerization is carried out. Occasion How (heating polymerization method) to carry out a temperature up one by one to 120 degrees C in about ten hours, and to complete a polymerization, After blending a photopolymerization initiator, the method (the photopolymerizing method) of irradiating the beam of light (for example, ultraviolet rays) of the wavelength according to the absorption band of activation of a photopolymerization initiator, and performing a polymerization or the method of performing a polymerization combining a heating polymerization method and the photopolymerizing method is raised.

[0051] When using a heating polymerization method, you may heat within a thermostat or a thermostatic chamber, and an electromagnetic wave like microwave may be irradiated, and the heating may be performed gradually. Moreover, when using the photopolymerizing method, you may add a sensitizer further.

[0052] Although it is desirable to adopt the usual bulk-polymerization method in order productivity is good, are efficient and to obtain on the occasion of manufacture of the aforementioned copolymer in this invention, you may adopt a solution polymerization method if needed.

[0053] As an example of the aforementioned radical polymerization initiator, an azobisisobutyronitrile, azobis dimethylvaleronitrile, benzoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, cumene peroxide, a benzoyl peroxide, etc. are raised, for example.

[0054] As an example of the aforementioned photopolymerization initiator, for example A benzoin, methyl orthochromatic benzoyl benzoate, Methyl orthochromatic benzoyl benzoate, a methyl benzo IRUFO mate, A benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, Benzoin isobutyl ether, benzoin - n - Benzoin system photopolymerization initiators, such as a butyl ether, 2-hydroxy -2-methyl -1-phenyl propane -1-ON, p-isopropyl -alpha - hydroxy isobutyl phenon, a p-t-BUCHIRUTORI chloroacetophenone, 2 and 2-dimethoxy -2-phenyl acetophenone, and alpha and alpha - dichloro -4-phenoxy acetophenone, N and N-tetraethyl The phenon system photopolymerization initiator, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl-ketone, 1-phenyls -1, such as -4 and 4-diamino benzophenone, 2-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 2-chloro thioxanthone, thioxanthone system photopolymerization initiator [such as 2-methylthioxanthone,]; — dibenzo SUBARON; — 2-ethylantraquinone; — benzophenone acrylate; — benzophenone; — a benzyl etc. is raised

[0055] One sort or two sorts or more should just be used for a radical polymerization initiator or a photopolymerization initiator, choosing them from these. The amount of this polymerization initiator used is all polymerization components. It is abbreviation to the 100 sections. The 0.001 to 5 section, ***** It is desirable that it is the 0.01 to 2 section.

[0056] Here, when fabricating the water nature contact lens of this invention, the forming method which this contractor is usually performing is adopted. As this forming method, there is a method which combined the processing method (the mechanical processing method) by cutting and polish, and the fabricating method (the mould method) and the mould method for having used mold, and the mechanical processing method, for example.

[0057] After the aforementioned mechanical processing method performs the polymerization of a polymerization component in a suitable mold or a container and obtains the polymer of a cylinder, the letter of a block, and a tabular, it is a method of giving mechanical processing of cutting, polish processing, etc. and processing a desired contact lens configuration.

[0058] Moreover, the describing [above] mould method prepares the form block (mold) corresponding to the desired contact lens configuration, a polymerization is performed in this type of inside using each polymerization component, it is the method of obtaining a contact lens and finish-machining is mechanically performed to the obtained contact lens if needed.

[0059] The method which combined the mould method and the mechanical processing method is a method of preparing the form block (mold) corresponding to at least one field of a desired contact lens configuration first, performing a polymerization in this type of inside using each polymerization component, giving mechanical processing so that it may subsequently build [one's reputation / of a contact lens / other] up, and obtaining a contact lens.

[0060] In adopting the mechanical processing method, before performing hydrophilicity-ized processing by the saponification mentioned later, it fabricates in a contact lens configuration. It is because it becomes impossible to give mechanical processing after having performed hydrophilicity-ized processing by saponification.

[0061] The method which combined the mould method or the mould method, and the mechanical processing method has a little component used as a raw material compared with the case of only the mechanical processing method, ends, may have few manufacturing processes and has the advantage that the time which a polymerization takes further may be short.

[0062] Next, it is the above and let the copolymer made and obtained be a water nature contact lens by performing hydrophilicity-ized processing by saponification.

[0063] Saponification here is processing the unit originating in the maleate and fatty-acid vinyl ester (C) in a copolymer with an alkaline compound or an acid compound according to the saponification method of polyvinyl ester learned from the former, and considering as alcohol or a carboxylic acid. However, since the saponification with the latter acid compound has the fault that what has it is hard to be obtained, and side reaction starts, its saponification with an alkaline compound is desirable. [slow saponification speed and uniform]

[0064] As the aforementioned alkaline compound used for saponification, the hydroxide of ammonia, alkali metal, or alkaline earth metal etc. is raised, for example. As an example of this alkaline compound, an ammonium hydroxide, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are raised, for example. Since these alkaline compounds are mainly solid-states, it is good to dissolve in alcohols, ether, etc. and to use for a saponification reaction as an alkali solution.

[0065] As the aforementioned alcohols, a methanol, ethanol, propyl alcohol, butyl alcohol, etc. are raised, for example, and diethylether, a tetrahydrofuran, etc. are raised as the aforementioned ether, for example.

[0066] In the alkali solution of the alkaline compound used for saponification, although what used alcohols is desirable and the alkali alcoholic solution of 0.1 - 1.0 N is desirable also in it, in order to advance saponification processing efficiently, alkali solution can also be mixed and used for this alkali alcoholic solution.

[0067] The aforementioned copolymer is saponified by flooding with the aforementioned alkali solution.

[0068] Generally the reaction temperature of saponification is. It is preferably set as a 10-70-degree C temperature requirement zero to 100 degree C. Although the reaction time of saponification cannot generally be ***** (ed) since it changes with the kind of alkaline compound, the concentration of an alkaline compound, reaction temperature of saponification, etc., when a saponification reaction is not completed at a room temperature in several hours, it is desirable to warm the solution which performs saponification processing practical. Moreover, it is also possible to perform a saponification reaction by the heterogeneous system.

[0069] In addition, as for the degree of saponification of the portion originating in the maleate and fatty-acid vinyl ester (C) which are the unit in which the saponification in the copolymer at this time is possible, it is desirable more than 90 mol % and that it is more than 93 mol % preferably. By repeating boiling processing etc., in case it becomes or the obtained water nature contact lens is used over a long period of time that it is hard to become a desired water content, when this degree of saponification is less than [90 mol %], a water content changes and there is an inclination used as the thing inferior to long term stability [become / easy to cause size change].

[0070] In this way, let the saponified copolymer be the water nature contact lens which it was safe and was swollen to the living body by carrying out boiling processing in a physiological saline (0.9% sodium chloride solution) for several hours.

[0071] Although the water nature contact lens of this invention is further explained to a detail based on an example below, this invention is not limited only to this example.

[0072] To 3 mouth round bottom flask of example of reference 1 [composition of acrylate system polymer [polymethylmethacrylate (polymer (A))] which has an average of one polymerization nature machine at least in molecule (meta)] 11. **, it is an azobisisobutyronitril as methyl methacrylate 99g, allyl-compound methacrylate 1g, and a polymerization initiator. It is benzene 720ml as 0.5g and a solvent. In addition, the polymerization was carried out at reflux temperature for 2 hours, stirring.

[0073] After throwing in in n-hexane the polymerization liquid obtained next and obtaining a copolymer as precipitate, reduced pressure drying was carried out, this copolymer was further dissolved in benzene, and it supplied in a lot of n-hexanes, and it was made to reprecipitate and refined. Reduced pressure drying of this was carried out, and the polymethylmethacrylate (henceforth PMMA) was obtained.

[0074] the number average molecular weight of obtained PMMA, and the average polymerization nature per molecule -- the base was measured by the following method consequently, number average molecular weight -- 23000 and the average polymerization nature per molecule -- the base -- 1.8 it was .

[0075] (Number average molecular weight) It measured by the gel permeation chromatography.

[0076] (Average polymerization nature per molecule base) It measured by the gel permeation chromatography and the Fourier transform proton nuclear-magnetic-resonance spectrum.

[0077] The PMMA obtained by Erlenmeyer flask of like and 100ml ** in example 1 of reference 10 used as the composition shown in example 1 table 1 section is put in, and it is diethylene-glycol diaryl ether (cross-linking monomer (D)) 0.5 to this. The section and maleic-acid dimethyl 2.7 (monomer (B)) The section and the vinyl acetate (fatty-acid vinyl ester (C)) 80 section were added, and it was made to dissolve completely. It is azobis dimethylvaleronitrile (V-65) 0.1 as a polymerization initiator to this. The section was added, and it dissolved and moved to the glass test tube with a bore of 14mm.

[0078] Next the polyethylene plug was carried out and the polymerization was carried out in the 35-degree C constant temperature bath for 40 hours. After it, temperature was raised at 50 degrees C, the polymerization was carried out to them for 8 hours, and it moved in the circulation dryer. Here, it is from 5 hours and 60 degrees C at 50 degrees C. Carrying out a temperature up gradually to 110 degrees C, it heated for 9 hours and the polymerization was completed. After cooling to a room temperature, it heated at 90 more degrees C for 2 hours, and distortion and ** were performed.

[0079] In this way, it cuts to the obtained bar and they are ten films with 0.14mm [in thickness], and a diameter of 12mm, and thickness. 0.5mm and five plates with a diameter of 12mm were produced, and these were made into the test piece.

[0080] Next, about 50ml (a methanol / water (capacity factor) =4/1) of methanol solution of 0.25-N sodium hydroxide was put

into the petri dish with a diameter of about 10cm, the aforementioned test piece was put into this, it was left at the room temperature for 24 hours, and saponification was completed. After rinsing, 500ml of water It put into the Erlenmeyer flask of 1l. **, and boiled for 24 hours. After cooling, 500ml of water 500ml of physiological saline It changed, and boiled for 1 hour and water was replaced by the physiological saline. The degree of saponification of a test piece was measured according to the method shown below. The result is shown in Table 1.

[0081] (The degree of saponification) By ^{13}C -NMR spectrum of the origin, the degree of saponification (mol %) was computed to a maleate and vinyl acetate. The measurement conditions of an NMR spectrum are shown below.

[0082] Measurement model: The product made from Varian, XL-200 FT-NMR spectrometer measurement nucleus : ^{13}C (50.3 MHz)

Measurement temperature: 60-degree-C sample : 3-5 test pieces (thickness at the time of cutting : 0.5mm) with a thickness of about 1mm changed into the equilibrium swelling state with distilled water were put in the NMR test tube with distilled water.

[0083] About the test piece which saponification and elution processing ended, various physical properties were measured according to the method shown below. These results are shown in Table 1.

[0084] (Water content) About the test piece (thickness at the time of cutting : 0.5mm), the water content was measured according to the following formula.

[0085]

Water-content (% of the weight) $= [(W - W_0) / W] \times 100$, however W are the weight (g) of the test piece in a balanced water state. W_0 Weight of the test piece in dryness (g) It expresses.

[0086] (Transparency) The test piece was observed with the naked eye.

[0087] (Error criterion)

A: Transparency B : use the Instron type compression tester with which the C:remarkable nebula in which nebula is accepted slightly is accepted (**** load), and it is the thickness abbreviation of a balanced water state. The press needle with a diameter of 1/16 inch was applied to the center section of the 0.2mm test piece (thickness at the time of cutting : 0.14mm), and the load at the time of fracture of a test piece (g) was measured.

[0088] (Pace of expansion) The aforementioned **** load (g) Pace of expansion at the time of fracture of the test piece when measuring (%) It measured.

(Strength index) It depends for the intensity of material on both a pace of expansion (%) and a **** load (g). Then, it computed as a strength index by the following formula as a standard of relative intensity.

[0089] Strength-index (g-%/mum) $= [a \text{ **** (load g) } \times \text{pace of expansion (\%)}] / [\text{thickness (micrometer) of } 2x \text{ test piece}]$

(Freeze-proof nature) Freeze conditions are considered as neglect for 24 hours, defrosting conditions are considered as neglect at 20 degrees C in -5 degrees C for 24 hours, and it is the thickness abbreviation of a balanced water state under these conditions. Freeze-defrosting processing was repeated 5 times to the 0.2mm test piece (thickness at the time of cutting : 0.14mm), and the rate of a dimensional change of the test piece after this processing was computed by the following formula.

[0090]

Rate (%) of dimensional change $= [(Z_2 - Z_1) / Z_1] \times 100$, however Z_1 express the size (mm) of the test piece before processing, and Z_2 expresses the size (mm) of the test piece after processing.

[0091] Moreover, the appearance change was observed with the naked eye, and it evaluated based on the following error criteria.

[0092] (Error criterion)

A: Change-less B : the size A_2 (mm) of the test piece when being immersed for 24 hours into the size A_1 (mm) of the test piece at the time of the equilibrium swelling in the inside of the 0.9 % brine in 20 degrees C the C:remarkable nebula in which nebula is accepted slightly is accepted to be (size rate of change in the inside of boric-acid solution), this brine, and isotonic 0.5 % boric-acid solution was measured, and it asked for size rate of change based on the following formula.

[0093]

Size rate-of-change (%) $= [(A_2 - A_1) / A_1] \times 100$ examples 2-5 and example of comparison 1 composition was changed as shown in Table 1, and also the test piece was produced like the example 1, and various physical properties were measured like the example 1 about the test piece obtained by performing saponification and elution processing. These results are shown in Table 1.

[0094]

[Table 1]

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	比較例1
組成 (部)	PMMA	10	10	10	5	10	5
	マレイン酸ジメチル	2.7	-	-	-	-	-
	マレイン酸ジエチル	-	3.3	-	-	-	-
	マレイン酸ジn-ブチル	-	-	4.2	-	-	-
	マレイン酸ジt-ブチル	-	-	-	4.3	-	-
	N-ビニルピロリドン	-	-	-	-	2.1	-
	酢酸ビニル	80	80	80	80	80	95
	ジエチレングリコールジアリルエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5
	V-65	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ケン化度 (モル%)		≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93
物 性	含水率 (重量%)	80	77	79	83	75	79
	透明性	A	A	A	A	A	A
	突抜荷重 (g)	145	330	250	170	330	380
	伸び率 (%)	75	150	110	140	170	250
	強度指数 (g・%/μm)	30	130	70	60	140	240
	耐凍結性	-	-	-	-	-	-
	・寸法変化率 (%)	-1.3	-0.8	-1.3	-0.8	-0.8	-7.2
	・外観変化	A	A	A	A	A	B
	ホウ酸水溶液中でのサイズ変化率 (%)	-1	-1	-1	-1	-3	-8

[0095] that by which each test piece obtained in the examples 1-5 was obtained from the result shown in Table 1 in the example 1 of comparison — comparing — the rate of a dimensional change after a freezing treatment — small — in addition — and it turns out that the size rate of change in the inside of boric-acid solution is small

[0096]

[Effect of the Invention] Even if immersed into the preservation liquid for contact lenses which a size could not change easily even if it was the case where it was used over a long period of time (reduction), and contained the boric acid, the borax, etc., the size cannot change easily, and the water nature contact lens of this invention does so the effect of excelling in the preservation stability in the inside of the preservation liquid for contact lenses etc.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-102471

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 C 7/04				
C 0 8 F 8/12	M G G	7308-4 J		
216/06	M K V	6904-4 J		
218/04	M L H	6904-4 J		
222/06	M L T	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-252561	(71)出願人	000138082 株式会社メニコン 愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号
(22)出願日	平成4年(1992)9月22日	(72)発明者	菱田 康人 愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号 株式会社メニコン枇杷島研究所内
		(72)発明者	門谷 正規 愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号 株式会社メニコン枇杷島研究所内
		(72)発明者	杉本 圭司 愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号 株式会社メニコン枇杷島研究所内
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含水性コンタクトレンズ

(57)【要約】

【目的】 寸法安定性、コンタクトレンズ用保存液中での保存安定性などにすぐれた含水性コンタクトレンズを提供すること。

【構成】 (A) アルキル(メタ)アクリレートと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合してなる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー1~30重量%、(B) マレイン酸エステルおよびN-ビニルラクタム類から選ばれたビニルモノマー1~10重量%、(C) 脂肪酸ビニルエステル50~98重量%および(D) 架橋性モノマー0.02~10重量%を主成分とする共重合体をケン化してなる含水性コンタクトレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルキル (メタ) アクリレートと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合してなる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する (メタ) アクリレート系ポリマー1~30重量%、(B) マレイン酸エステルおよびN-ビニルラクタム類から選ばれたビニルモノマー1~10重量%、(C) 脂肪酸ビニルエステル50~98重量%および(D) 架橋性モノマー0.02~10重量%を主成分とする共重合体をケン化してなる含水性コンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含水性コンタクトレンズに関する。さらに詳しくは、寸法安定性、コンタクトレンズ用保存液中での保存安定性などにすぐれたポリビニルアルコール系含水性コンタクトレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリビニルアルコールは、含水性、生体適合性および機械的強度面においてすぐれたものである。医療用材料への応用について研究されつつある。その一環として、これらのすぐれた性質を有するポリビニルアルコールをコンタクトレンズ素材に応用することについて検討され、たとえばビニルエステル単位を含有するポリビニルアルコール系重合体を材質とするものが提案されている (特開平3-224628号公報)。

【0003】しかしながら、かかるポリビニルアルコール系重合体を材質とするものは、確かに含水性などは良好であるが、架橋されていないために煮沸消毒などを行なったときの耐久性に乏しく、さらに長期間にわたって使用したばあいには、ポリビニルアルコール鎖の結晶化が進行し、寸法が変化することがある。またホウ酸やホウ砂などを含有したコンタクトレンズ用保存液中に浸漬したばあいには、そのサイズが変化してしまうなどの欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、前記従来技術に鑑みて寸法安定性、コンタクトレンズ用保存液中での保存安定性などにすぐれた含水性コンタクトレンズをうるべく鋭意研究を重ねた結果、前記寸法安定性および保存安定性を同時に満足する含水性コンタクトレンズをようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は (A) アルキル (メタ) アクリレートと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合してなる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する (メタ) アクリレート系ポリマー1~30重量%、(B) マレイン酸エステルおよびN-ビニルラクタム類から選ばれたビニルモノマー1~10重量%、(C)

脂肪酸ビニルエステル50~98重量%および(D) 架橋性モノマー0.02~10重量%を主成分とする共重合体をケン化してなる含水性コンタクトレンズに関する。

【0006】

【作用および実施例】本発明の含水性コンタクトレンズは、寸法安定性およびコンタクトレンズ用保存液中での保存安定性にすぐれたものである。

【0007】本発明の含水性コンタクトレンズがこれらの物性に同時にすぐれている理由は、定かではないが、従来のポリビニルアルコール系重合体を材質とするものとは異なり、該含水性コンタクトレンズを構成しているポリビニルアルコール鎖の立体規則性が、アルキル (メタ) アクリレートと分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーとを主成分として共重合してなる分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する (メタ) アクリレート系ポリマー (以下、ポリマー (A) という) ならびにマレイン酸エステルおよびN-ビニルラクタム類から選ばれたビニルモノマー (以下、モノマー (B) という) によって乱され、結晶化の促進をおさえることができるためであると考えられる。

【0008】さらに、ポリビニルアルコール分子同志が、架橋性モノマーを介してたがいに化学的に結合していることから、本発明の含水性コンタクトレンズは、前記物性だけではなく、機械的強度をはじめ、形状安定性や、耐煮沸性、耐溶媒性などの耐久性などの物性にすぐれたものである。

【0009】本発明の含水性コンタクトレンズは、前記したように、ポリマー (A) 1~30重量%、モノマー (B) 1~10重量%、脂肪酸ビニルエステル (C) 50~98重量%および架橋性モノマー (D) 0.02~10重量%を主成分とする共重合体をケン化したものである。

【0010】本発明に用いられるポリマー (A) は、分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有するので、モノマー (B)、脂肪酸ビニルエステル (C) などの重合性基を有するモノマーとの共重合性が良好であり、とくに2個以上の重合性基を有するポリマー (A) を用いたばあいには、前記重合性基を有するモノマーとの共重合によって化学的な架橋点が増加するので、含水時にはマクロな相分離が生じず、透明性および機械的強度、耐溶媒性、形状安定性や耐煮沸性などの耐久性が良好な含水性コンタクトレンズを与えるものである。

【0011】前記ポリマー (A) は、アルキル (メタ) アクリレート (以下、(a) 成分という) と分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマー (以下、(b) 成分という) とを主成分として共重合したものである。

【0012】前記 (a) 成分は分子内のアルキル基が直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基であるアルキル (メタ) アクリレートであり、該アルキル基の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

【0013】前記(a)成分の具体例としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0014】前記(a)成分のなかでは、ポリマー(A)と共重合性モノマーであるモノマー(B)および脂肪酸ビニルエステル(C)とを立体障害を起こすことなく共重合させることができることから、たとえば炭素数1~6の低級アルキル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。

【0015】前記(b)成分の具体例としては、たとえばアリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの分子内に少なくとも2個の重合性基を有するモノマーがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0016】前記(b)成分のなかでは、ポリマー(A)と共重合性モノマーであるモノマー(B)および脂肪酸ビニルエステル(C)との共重合性を考慮すると、アリル基またはビニル基などのビニル系の重合性基を有するもの、たとえばアリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレートなどを用いることが好ましい。前記(a)成分と(b)成分との使用割合(モル比)は、80/20~99.97/0.03、なかんづく95/5~99.95/0.05であることが好ましい。かかる(b)成分の使用量が前記下限値未満であるばあいには、ポリマー

(A)と共重合性モノマーであるモノマー(B)および脂肪酸ビニルエステル(C)との良好な共重合体がえられにくくなり、ポリマー(A)とモノマー(B)および脂肪酸ビニルエステル(C)からなるポリマーとの混合物となる傾向があり、また前記上限値をこえるばあいには、ポリマー(A)と共重合性モノマーであるモノマー(B)および脂肪酸ビニルエステル(C)との架橋度が大きくなりすぎる傾向がある。

【0017】ポリマー(A)は、前記(a)成分および(b)成分を主成分とするものであるが、これらの他にも、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドンなどの親水性モノマーなどを重合成分として含有させること

ができる。

【0018】また、(a)成分と(b)成分とを合わせた使用量は、ポリマー(A)を構成するモノマー成分中に70モル%以上、なかんづく80モル%以上となるように調整することが好ましい。

【0019】前記ポリマー(A)をうる方法としては、たとえば前記各重合成分を溶媒に溶解して重合開始剤を添加し、攪拌しながら還流温度にて重合を行なう溶液重合法などがあげられる。

【0020】前記溶液重合法に用いられる溶媒は、とくに限定がなく、前記各重合成分の溶解が良好であり、かつ重合反応を阻害しないものであればよい。かかる溶媒としては、たとえばベンゼン、アセトンなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いられる。溶媒の使用量は、重合温度、時間などの条件や重合成分の種類などによって異なるので、必要に応じて適宜調整すればよい。

【0021】前記重合開始剤としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイルなどを用いることができ、かかる重合開始剤の使用量は、重合を開始せしめるのに充分な量であればよく、たとえば前記全重合成分100部(重量部、以下同様)に対して0.01~5部、なかんづく0.05~2部であることが好ましい。

【0022】重合温度および時間には相関関係があり、一概には決定することができないが、たとえば比較的低温、たとえば50~80℃で数分間~数時間であることが好ましい。

【0023】かくしてえられるポリマー(A)の数平均分子量は、目的とする含水性コンタクトレンズの機械的強度などに影響を及ぼすため、約5000~200000、なかんづく約10000~100000であることが好ましい。かかる数平均分子量が小さすぎるばあいには、含水性コンタクトレンズの機械的強度がおとるようになる傾向があり、また数平均分子量が大きすぎるばあいには、共重合反応の際にポリマー(A)がそのほかのモノマー成分に対して均一に混合しにくくなり、均一な含水性コンタクトレンズをうることが困難となる傾向がある。

【0024】前記ポリマー(A)は、分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有するので、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル(C)などの重合性基を有するモノマーと良好に共重合し、これによって該ポリマー(A)の補強効果などが発現される。

【0025】前記重合性基の数は、ポリマー(A)の分子内に5個程度までであることが好ましい。かかる重合性基の数が多すぎるばあいには、そのほかの重合成分との共重合の際に、えられる共重合体の架橋密度が大きくなりすぎて目的とするコンタクトレンズの含水率が低下したり、脆くなってしまう傾向がある。

【0026】前記ポリマー(A)の使用量は、ポリマー(A)、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル(C)および架橋性モノマー(D)を主成分とする共重合体の1~30重量%、好ましくは3~20重量%であることが望ましい。かかるポリマー(A)の使用量が1重量%未満であるばあいには、十分な補強効果がえられなくなるようになり、また30重量%をこえるばあいには、えられる含水性コンタクトレンズの含水率が低下するようになる。

【0027】本発明に用いられるモノマー(B)は、前記したように、マレイン酸エステルおよびN-ビニルラクタム類から選ばれたビニルモノマーである。本発明においては、前記モノマー(B)が用いられているので、えられる含水性コンタクトレンズの耐凍結性、すなわち凍結によるサイズ変化がおさえられ、寸法安定性が向上される。

【0028】前記マレイン酸エステルは、モノエステルでもジエステルでもよく、かかるマレイン酸エステルの具体例としては、たとえばマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノペンチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルなどがあげられる。

【0029】また、N-ビニルラクタム類の具体例としては、たとえばN-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルカプロラクタムなどがあげられる。

【0030】前記モノマー(B)は単独または2種以上を混合して用いることができる。前記モノマー(B)のなかでは、耐凍結性およびホウ酸やホウ砂を含有した水溶液中での寸法安定性の両面からマレイン酸エステルが好ましい。

【0031】前記モノマー(B)の使用量は、ポリマー(A)、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル(C)および架橋性モノマー(D)を主成分とする共重合体の1~10重量%、好ましくは2~5重量%であることが望ましい。かかるモノマー(B)の使用量が1重量%未満であるばあいには、耐凍結性および寸法安定性の向上効果が十分に発現されなくなり、また10重量%をこえるばあいには、えられる含水性コンタクトレンズの機械的強度が低下するようになる。

【0032】本発明において、脂肪酸ビニルエステル(C)はポリビニルアルコールをうるための主成分である。

【0033】前記脂肪酸ビニルエステル(C)は脂肪酸中の水素原子がフッ素原子または塩素原子などのハロゲン原子で置換されたものであってもよい。かかる脂肪酸ビニルエステル(C)の具体例としては、たとえばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニ

ル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、トリクロル酢酸ビニルなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いられる。

【0034】前記脂肪酸ビニルエステル(C)の中では、ケン化による親水化処理のしやすさを考慮すれば、低級の脂肪酸ビニルエステルが好ましいが、とくに入手しやすさを考慮すれば、酢酸ビニルおよびトリフルオロ酢酸ビニルが好ましい。

【0035】前記脂肪酸ビニルエステル(C)の使用量は、ポリマー(A)、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル(C)および架橋性モノマー(D)を主成分とする共重合体の50~98重量%、好ましくは60~90重量%であることが望ましい。かかる脂肪酸ビニルエステル

(C)の使用量が50重量%未満であるばあいには、えられる含水性コンタクトレンズの含水率が低下するようになり、また98重量%をこえるばあいには、えられる含水性コンタクトレンズの耐煮沸性および耐凍結性が劣るようになる。

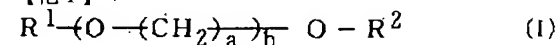
【0036】本発明において、架橋性モノマー(D)は、えられた含水性コンタクトレンズを煮沸消毒することができるよう、その耐熱性を向上させるための成分である。

【0037】前記架橋性モノマー(D)としては、①たとえばビニル基やアリル基などのような脂肪酸ビニルエステルをはじめとする他の重合成分と共重合性がよい重合性基を有し、②ケン化による親水化処理によって容易に加水分解されない構造を有し、③脂肪酸ビニルエステルをはじめとする他の重合成分に対して易溶性を呈し、均一に配合しうる化合物を好ましく用いることができる。該架橋性モノマー(D)が、仮に共重合性のわるい重合性基のみを有していたり、ケン化により加水分解するような構造を有する化合物であるばあいには、えられる共重合体からの溶出物の量をきわめて少なくするとか機械的強度などの物性の向上がはかられにくくなる。また、架橋性モノマー(D)が重合成分に均一に溶解しなければ、均一な材料がえられないばかりか、透明な材料がえられなくなる。

【0038】かかる性質を有する架橋性モノマー(D)としては、たとえば一般式(I)：

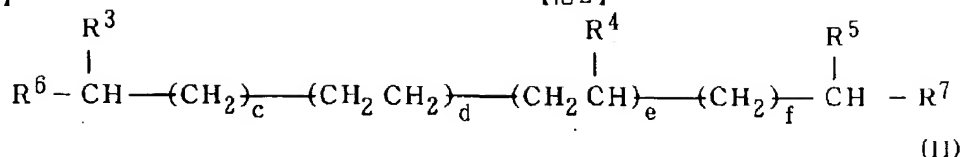
【0039】

【化1】



【0040】(式中、R¹ および R² はそれぞれ独立して-CH=CH₂ または -CH₂-CH=CH₂ を示し、a および b はそれぞれ0~5の整数であってaが0のときbは0である)で表わされる化合物、一般式(I)：

【0041】

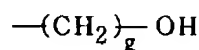


【0042】(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して $-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$

H_2 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立して水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、

【0043】

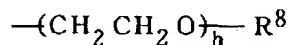
【化3】



【0044】(g は1~5の整数を示す)で表わされる基、

【0045】

【化4】



【0046】(R^8 は水素原子または $-\text{CH}_3$ 、 h は0~12の整数を示す)で表わされる基または $-\text{COOR}^9$ (R^9 は水素原子または $-\text{CH}_3$ を示す)で表わされる基、 c は0~3の整数、 d は0~500の整数、 e は0~10000の整数、 f は0~3の整数を示す)で表わされる化合物などがあげられる。

【0047】前記一般式(1)で表わされる架橋性モノマー(D)の具体例としては、たとえばエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールアリルビニルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールアリルビニルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールアリルビニルエーテル、テトラエチレングリコールジアリルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールアリルビニルエーテル、ペンタエチレングリコールジアリルエーテル、ペンタエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールアリルビニルエーテル、ジアリルエーテル、ジビニルエーテル、アリルビニルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールアリルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールアリルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジアリルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールアリルビニルエーテル、テトラプロピレングリ

コールジアリルエーテル、テトラプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラプロピレングリコールアリルビニルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールアリルビニルエーテル、ジブチレングリコールジアリルエーテル、ジブチレングリコールジビニルエーテル、ジブチレングリコールアリルビニルエーテル、トリブチレングリコールジアリルエーテル、トリブチレングリコールジビニルエーテル、トリブチレングリコールアリルビニルエーテル、テトラブチレングリコールジアリルエーテル、テトラブチレングリコールジビニルエーテル、テトラブチレングリコールアリルビニルエーテルなどがあげられ、また前記一般式(11)で表わされる架橋性モノマー(D)の具体例としては、たとえばNISSO-PB Bシリーズ、NISSO-PB Gシリーズ(以上、いずれも日本曹達(株)製)などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0048】前記架橋性モノマー(D)の使用量は、ポリマー(A)、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル(C)および架橋性モノマー(D)を主成分とする共重合体の0.02~10重量%、好ましくは0.1~5重量%であることが望ましい。かかる架橋性モノマー(D)の使用量が0.02重量%未満であるばあいには、共重合体が十分に架橋せず、えられる含水性コンタクトレンズの耐煮沸性が劣るようになり、また10重量%をこえるばあいには、えられる含水性コンタクトレンズの含水率が低下したり、弾性が劣るようになる。

【0049】本発明の含水性コンタクトレンズに用いられる前記共重合体をうる方法としては、たとえばポリマー(A)、モノマー(B)、脂肪酸ビニルエステル

(C)および架橋性モノマー(D)などの重合成分を配合し、これにラジカル重合開始剤や光重合開始剤などの重合開始剤を添加し、重合する方法などがあげられる。

【0050】かかる方法の具体例としては、たとえばラジカル重合開始剤を各重合成分に配合したのち、まずたとえば約40~50℃にて数時間~数10時間加熱して重合させ、ついで120℃まで10数時間で順次昇温して重合を完結させる方法(加熱重合法)、光重合開始剤を配合したのち、光重合開始剤の活性化の吸収帯に応じた波長の光線(たとえば、紫外線)を照射して重合を行なう方法

(光重合法)、または加熱重合法と光重合法とを組合わせて重合を行なう方法などがあげられる。

【0051】加熱重合法を用いるばあいには、恒温槽ま

たは恒温室内で加熱してもよく、またマイクロ波のような電磁波を照射してもよく、その加熱は段階的に行なってもよい。また、光重合法を用いるばあいには、増感剤をさらに添加してもよい。

【0052】本発明における前記共重合体の製造に際しては、生産性よく、高効率でうるために、通常の塊状重合法を採用するのが好ましいが、必要に応じて溶液重合法を採用してもよい。

【0053】前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド、過酸化ベンゾイルなどがあげられる。

【0054】前記光重合開始剤の具体例としては、たとえばベンゾイン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベンゾイルフォメート、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン- n -ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、 p -イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 p - t -ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、 N,N -テトラエチル-4,4-ジアミノベンゾフェノンなどのフェノン系光重合開始剤；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o -エトキシカルボニル)オキシム；2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤；ジベンゾスパロン；2-エチルアンスラキノン；ベンゾフェノンアクリレート；ベンゾフェノン；ベンジルなどがあげられる。

【0055】ラジカル重合開始剤または光重合開始剤は、これらのなかから1種または2種以上を選択して使用すればよい。かかる重合開始剤の使用量は、全重合成分100部に対して約0.001~5部、なかんづく約0.01~2部であることが好ましい。

【0056】ここで、本発明の含水性コンタクトレンズを成形するばあいには、当業者が通常行なっている成形方法が採用される。かかる成形方法としては、たとえば切削・研磨による加工法（機械的加工法）、鋳型を利用した成形法（モールド法）やモールド法と機械的加工法とを組合わせた方法などがある。

【0057】前記機械的加工法は、重合成分の重合を適当な型または容器の中で行ない、棒状、ブロック状、板状の重合体をえたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工を施し、所望のコンタクトレンズ形状に加工する方法である。

【0058】また、前記モールド法は、所望のコンタクトレンズ形状に対応した成形型（鋳型）を用意し、この

型の中で各重合成分を用いて重合を行なって、コンタクトレンズをうる方法であり、えられたコンタクトレンズには必要に応じて機械的に仕上げ加工が施される。

【0059】モールド法と機械的加工法を組合わせた方法は、まず所望のコンタクトレンズ形状の少なくとも1つの面に対応した成形型（鋳型）を用意し、この型の中で各重合成分を用いて重合を行ない、ついでコンタクトレンズの他の面をうるように機械的加工を施してコンタクトレンズをうる方法である。

【0060】機械的加工法を採用するばあいには、後述するケン化による親水化処理を施す前にコンタクトレンズ形状に成形する。ケン化による親水化処理を施してしまつたあとでは、機械的加工が施せなくなるからである。

【0061】モールド法またはモールド法と機械的加工法とを組合わせた方法は、機械的加工法のみと比べて、原料となる成分が少量ですみ、製造工程が少なくよく、さらに重合に要する時間が短くてよいという利点がある。

【0062】つぎに、前記のようにしてえられた共重合体は、ケン化による親水化処理を施すことにより、含水性コンタクトレンズとすることができる。

【0063】ここでいうケン化とは、従来から知られているポリビニルエステルのケン化方法に準じて、共重合体中のマレイン酸エステルおよび脂肪酸ビニルエステル（C）に由来する単位をアルカリ性化合物または酸性化合物により処理してアルコールまたはカルボン酸とすることである。ただし、後者の酸性化合物によるケン化は、ケン化速度がおそく、かつ均一なものがえられにくく、副反応がおこるという欠点があるので、アルカリ性化合物によるケン化が望ましい。

【0064】ケン化に用いられる前記アルカリ性化合物としては、たとえばアンモニア、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物などがあげられる。かかるアルカリ性化合物の具体例としては、たとえば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどがあげられる。これらのアルカリ性化合物はおもに固体であるため、アルコール類やエーテル類などに溶解し、アルカリ溶液としてケン化反応に用いるのがよい。

【0065】前記アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどがあげられ、前記エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどがあげられる。

【0066】ケン化に用いられるアルカリ性化合物のアルカリ溶液のなかではアルコール類を用いたものが好ましく、そのなかでも0.1~1.0Nのアルカリアルコール溶液が好ましいが、ケン化処理を効率よく進めるために、該アルカリアルコール溶液にアルカリ水溶液を混合

して用いることもできる。

【0067】前記共重合体は、前記アルカリ溶液に浸漬することによりケン化される。

【0068】ケン化の反応温度は、一般に 0～100℃、好ましくは10～70℃の温度範囲に設定される。ケン化の反応時間は、アルカリ性化合物の種類、アルカリ性化合物の濃度、ケン化の反応温度などにより異なるので一概には決定することができないが、実用的には、たとえば室温で数時間でケン化反応が完了しないばあいには、ケン化処理を行なう溶液を加温することが好ましい。また、不均一系でケン化反応を行なうことも可能である。

【0069】なお、このときの共重合体中のケン化可能な単位であるマレイン酸エステルおよび脂肪酸ビニルエステル(C)に由来する部分のケン化度は、90モル%以上、好ましくは93モル%以上であることが望ましい。かかるケン化度が90モル%未満であればあいには、所望の含水率となりにくくなったり、えられた含水性コンタクトレンズを長期間にわたって用いる際に、たとえば煮沸処理などを繰り返すことにより含水率が変化し、サイズ変化をおこしやすくなるなど長期安定性に劣るものとなる傾向がある。

【0070】こうしてケン化された共重合体は、生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)中で数時間煮沸処理することにより、生体に対して安全で膨潤した含水性コンタクトレンズとすることができる。

【0071】つぎに本発明の含水性コンタクトレンズを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0072】参考例1【分子内に少なくとも平均1個の重合性基を有する(メタ)アクリレート系ポリマー[ポリメチルメタクリレート(ポリマー(A))]の合成】1リットル容の3つ口丸底フラスコに、メチルメタクリレート99g、アリルメタクリレート1g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.5gおよび溶媒としてベンゼン720mlを加え、攪拌しながら還流温度にて2時間重合させた。

【0073】つぎにえられた重合液をn-ヘキサン中に投入して共重合体を沈殿物としてえたのち、減圧乾燥し、さらに該共重合体をベンゼンに溶解して多量のn-ヘキサン中に投入し、再沈殿させて精製した。これを減圧乾燥してポリメチルメタクリレート(以下、PMMAという)をえた。

【0074】えられたPMMAの数平均分子量および1分子あたりの平均重合性基数を下記の方法により測定した。その結果、数平均分子量が23000、1分子あたりの平均重合性基数が1.8であった。

【0075】(数平均分子量)ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した。

【0076】(1分子あたりの平均重合性基数)ゲルパーミエーションクロマトグラフィおよびフーリエ変換ブ

ロトン核磁気共鳴スペクトルにより測定した。

【0077】実施例1

表1に示す組成となるように、100ml容の三角フラスコに参考例1でえられたPMMA10部を入れ、これにジェチレングリコールジアリルエーテル(架橋性モノマー(D))0.5部、マレイン酸ジメチル(モノマー(B))2.7部および酢酸ビニル(脂肪酸ビニルエステル(C))80部を加えて完全に溶解させた。これに重合開始剤としてアゾビスジメチルバレロニトリル(V-65)0.1部を加えて溶解し、内径14mmのガラス試験管に移した。

【0078】つぎにポリエチレン栓をして35℃の恒温水槽中で40時間重合した。そののち、50℃に温度を上昇させて8時間重合し、循環乾燥機内に移した。ここで、50℃で5時間、60℃から110℃まで徐々に昇温させながら9時間加熱して重合を完了した。室温に冷却したのち、さらに90℃で2時間加熱して歪みとりを行なった。

【0079】こうしてえられた棒材に切削を施して厚さ0.14mm、直径12mmのフィルム10枚および厚さ0.5mm、直径12mmのプレート5枚を作製し、これらを試験片とした。

【0080】つぎに直径約10cmのシャーレに0.25N水酸化ナトリウムのメタノール水溶液(メタノール/水(容量比)=4/1)を約50ml入れ、これに前記試験片を入れて室温で24時間放置してケン化を終了した。水洗後、水500mlを1リットル容の三角フラスコに入れて24時間煮沸した。冷却後、水500mlを生理食塩水500mlにかえて1時間煮沸し、水を生理食塩水に置換した。試験片のケン化度を以下に示す方法にしたがって測定した。その結果を表1に示す。

【0081】(ケン化度)マレイン酸エステルおよび酢酸ビニルに由来の¹³C-NMRスペクトルにより、ケン化度(モル%)を算出した。NMRスペクトルの測定条件を以下に示す。

【0082】測定機種：バリアン社製、XL-200 FT-NMR分光計

測定核：¹³C(50.3 MHz)

測定温度：60℃

試料：蒸留水で平衡膨潤状態にした厚さ約1mmの試験片(切削時の厚さ：0.5mm)3～5枚を蒸留水とともにNMR試験管につめた。

【0083】ケン化および溶出処理が終了した試験片について、各種物性を以下に示す方法にしたがって測定した。これらの結果を表1に示す。

【0084】(含水率)試験片(切削時の厚さ：0.5mm)について、次式にしたがって含水率を測定した。

【0085】

含水率(重量%) = [(W-W0)/W] × 100

ただし、Wは平衡含水状態での試験片の重量(g)、W0は乾燥状態での試験片の重量(g)を表わす。

【0086】(透明性)試験片を肉眼にて観察した。

【0087】(評価基準)

A:透明

B:わずかに白濁が認められる

C:かなり白濁が認められる

(突抜荷重)インストロン型の圧縮試験機を用いて平衡含水状態の厚さ約0.2mmの試験片(切削時の厚さ:0.14mm)の中央部へ直径1/16インチの押圧針をあて、試験片の破断時の荷重(g)を測定した。

【0088】(伸び率)前記突抜荷重(g)を測定したときの試験片の破断時の伸び率(%)を測定した。

(強度指数)材料の強度は伸び率(%)と突抜荷重(g)との両方に依存する。そこで、相対的強度の目安として、次式により強度指数として算出した。

【0089】強度指数(g・%/μm)=[突抜荷重(g)×伸び率(%)]/[2×試験片の厚さ(μm)]

(耐凍結性)凍結条件を-5℃にて24時間放置、解凍条件を20℃にて24時間放置とし、これらの条件下で平衡含水状態の厚さ約0.2mmの試験片(切削時の厚さ:0.14mm)に対して凍結-解凍処理を5回繰り返し、この処理後の試験片の寸法変化率を次式により算出した。

【0090】

寸法変化率(%)=[(Z2-Z1)/Z1]×100

ただし、Z1は処理前の試験片のサイズ(mm)、Z2は処理後の試験片のサイズ(mm)を表わす。

【0091】またその外観変化を肉眼にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0092】(評価基準)

A:変化なし

B:わずかに白濁が認められる

C:かなり白濁が認められる

(ホウ酸水溶液中でのサイズ変化率)20℃における0.9%食塩水中での平衡膨潤時の試験片のサイズA1(mm)、この食塩水と等張な0.5%ホウ酸水溶液中に24時間浸漬したときの試験片のサイズA2(mm)を測定し、次式に基づいてサイズ変化率を求めた。

【0093】

サイズ変化率(%)=[(A2-A1)/A1]×100

実施例2~5および比較例1

組成を表1に示すようにかえたほかは実施例1と同様にして試験片を作製し、ケン化および溶出処理を施してえられた試験片について、実施例1と同様にして各種物性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	比較例1
組 成 (部)	PMMA	10	10	10	5	10	5
	マレイン酸ジメチル	2.7	-	-	-	-	-
	マレイン酸ジエチル	-	3.3	-	-	-	-
	マレイン酸ジノブチル	-	-	4.2	-	-	-
	マレイン酸ジトリーブチル	-	-	-	4.3	-	-
	N-ビニルピロリドン	-	-	-	-	2.1	-
	酢酸ビニル	80	80	80	80	80	95
	ジエチレングリコールアリルエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5
物 性	V-65	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ケン化度 (モル%)	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93
	含水率 (重量%)	80	77	79	83	75	79
	透明性	A	A	A	A	A	A
	突抜荷重 (g)	145	330	250	170	330	380
	伸び率 (%)	75	150	110	140	170	250
	強度指数 (g・%/μm)	30	130	70	60	140	240
	耐凍結性	-1.3	-0.8	-1.3	-0.8	-0.8	-7.2
	・寸法変化率 (%)	A	A	A	A	A	B
	・外観変化	-1	-1	-1	-1	-3	-8
	ホウ酸水溶液中でのサイズ変化率 (%)						

【0095】表1に示された結果から、実施例1～5でえられた試験片は、いずれも比較例1でえられたものと比べて凍結処理後の寸法変化率が小さく、なおかつホウ酸水溶液中でのサイズ変化率が小さいことがわかる。

【0096】

【発明の効果】本発明の含水性コンタクトレンズは、長

期間にわたって使用したばあいであっても寸法が変化（縮小）しにくく、またたとえばホウ酸やホウ砂などを含有したコンタクトレンズ用保存液中に浸漬してもそのサイズが変化しにくく、コンタクトレンズ用保存液中での保存安定性などにすぐれるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 226/10	M N N	7242-4 J		

(72)発明者 渡辺 剛
愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内

(72)発明者 岩田 典子
愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内